

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP) 再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 0 0 / 1 8 6 8 6

(43)国際公開日 平成12年4月6日(2000.4.6)

発行日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(51)InCl' 索引記号 C 01 G 23/03

(71)出願人 株式会社タオ

東京都世田谷区高倉1丁目52番1号 KN

ビル3階

(72)発明者 松井 錠光

株式会社タオ内

ビル3階

(73)発明者 松井 錠光

佐野県伊勢崎市野町下野町1315-5 タオ

佐野研究所内

(74)代理人 井理士 廣田 錠記

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却下で作用させるペルオキソ化工程と、冷却後の水酸化チタンゲルにより生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、ペルオキソ化工程と、ペルオキソ化工程前に水酸化チタン溶液を濃縮・精製工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキソ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とする特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項2】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項1】記載のアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項3】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルを冷却下で作用させるペルオキソ化工程と、冷却後の水酸化チタンゲルにより生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生工程と、ペルオキソ化工程と、ペルオキソ化工程前に水酸化チタン溶液を濃縮・精製工程と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキソ化工程前に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とする特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法。

【請求項4】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項3】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項5】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とする特徴とするアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項6】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項5】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項7】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とする特徴とするアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項8】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項7】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項9】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項8】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項10】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項9】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項11】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項10】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項12】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項11】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項13】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項12】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項14】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項13】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項15】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項14】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

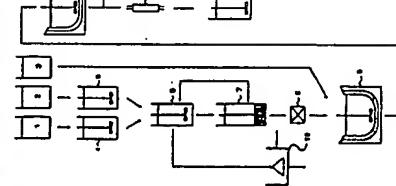
【請求項16】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項15】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項17】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項16】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項18】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項17】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

【請求項19】濃縮・精製工程が、限外濾過処理により行わることを特徴とする【請求項18】記載のアモルファス型過酸化チタンゲルの製造法。

出願番号	特願2000-572158(P2000-572158)	(71)出願人	株式会社タオ
(22)国際出願番号	PCT/JP 9/0 5 2 6	東京都世田谷区高倉1丁目52番1号 KN	
(21)国際出願日	平成12年9月27日(1999.9.27)	ビル3階	
(31)優先権主張番号	特願平10-272782	(72)発明者	松井 錠光
(32)優先日	平成10年9月28日(1998.9.28)	日本 (JP)	
(33)優先権主張国	日本 (JP)	EP(A.T., BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US	
(81)指定国	EP(A.T., BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US	(73)発明者	松井 錠光
(74)代理人	井理士 廣田 錠記	(75)代理人	



## (54)【発明の名称】アモルファス型過酸化チタン溶液及びアナーゼ型過酸化チタンゲルの製造法

## (57)【要約】

チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを中和反応させ、生成した水酸化チタンゲルを洗浄後冷却下の、過酸化物を使用させ、生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生した後、濃縮・精製することからなるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造や、上記養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱してアナーゼ型過酸化チタンゲルに変換し、生成したアナーゼ型過酸化チタンゲルを濃縮・精製することからなるアナーゼ型過酸化チタンゲルの製造において、上記水酸化チタンゲルの洗浄後に水酸化チタンゲルの固形分濃度を0.2重量%以上1.6重量%未満とすると、均質で優れた品質のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナーゼ型過酸化チタンゲルの実生産レベルでの製造方法を提供できる。

(3)

(4)

アス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、限外濾過手段とを備えたアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項6】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキソ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項5記載のアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項7】中和反応手段及びペルオキソ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項5又は6記載のアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置。

【請求項8】チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させるペルオキソ化手段と、ペルオキソ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナーゼ型酸化チタンゲルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナーゼ型酸化チタンゲルの製造装置。

【請求項9】冷却する手段が熱交換機（冷却）であり、ペルオキソ化手段が冷却装置を備えた反応槽であることを特徴とする請求項8記載のアナーゼ型酸化チタンゲルの製造装置。

【請求項10】中和反応手段及びペルオキソ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とする請求項8又は9記載のアナーゼ型酸化チタンゲルの製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 技術分野

この発明は、密着性に優れ、成膜性が高く、均一でフラットな薄膜を作成することができ、かつ、乾燥膜は水に溶けないという性質を有し、各種材料の保護被膜、光触媒、紫外線カット被膜、着色コーティングなどとして有用であることが知られているアモルファス型過酸化チタン溶液の新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。またこの発明は、アモルファス型過酸化チタン溶液から調製される光触媒能に優れたアナーゼ型酸化チタンゲルの新規製造法、特に工業レベルでの製造法や製造装置に関する。

##### 背景技術

最近、光触媒を用いて、日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭成分、油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒の適用範囲が急速に拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法が求められている。特に、光触媒能に優れたアナーゼ型酸化チタンゲルを光触媒として使用する場合、基体へのハイドランゲル機能が弱いことから、その付着性の改良が特に求められていた。

しかしながら、前記の従来技術の方法では、接着強度が十分ではなく、長期間にわたって担持することができるもののが少なく、接着強度を高め長期間担持できるものを作ろうとすると、逆に光触媒機能が低下するという問題があつた。有機高分子樹脂からなる基体を用いる場合においては、アナーゼ型に比べてその光触媒機能が弱いといわれているルル型の酸化チタンであっても、光触媒反応が進行し、有機高分子樹脂自体の光化学反応と相俟つて、長期間の使用により劣化分解するという問題があつた。また、基体として有機高分子系樹脂を使用する場合には、シリカゲル等であらかじめコーティングすることが考えられていたが、シリカゲルの凝集・乾燥の過程で割れや空孔が発生し、バイオインターとしての性能上機能上問題があつた。

そして、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法について探求した結果、特

(5)

(6)

開平9-262481号公報に記載されているように、光触媒能を有しないアモルファス型過酸化チタン溶液をバインダーとして使用すると、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって拘持させることができることが本発明者らによって見い出された。

そして上記アモルファス型過酸化チタン溶液やアモルファス型過酸化チタン溶液から作られる光触媒能を有するアナーゼ型過酸化チタンソルについては、特開平9-71418号公報にその製造法が開示されている。すなわち、同公報には、本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、原料として四塩化チタン60%溶液5ccとした溶液にアンモニア水(アモルファス型過酸化チタン溶液)70ccを作用させ、蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色粘性溶液(アモルファス型過酸化チタン溶液)70ccを作製することが記載されている。また同公報には、このアモルファス型過酸化チタン溶液を80℃以上で加熱すると本発明にかかるアナーゼ型過酸化チタンソルが得られることが記載されている。

また、本発明者らによる上記特開平9-262481号公報にも、本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製法として、四塩化チタンのようなチタン塩水溶液に、アンモニア水ないし水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリを加え、生じる淡青白色、無定形の水酸化チタンを洗浄・分離後、過酸化水素水で処理し、pH6.0～7.0、粒子径8～20nmの黄色透明の液体であるアモルファス型過酸化チタン溶液が得られることが記載されている。そして同公報には、アモルファス型過酸化チタン溶液を100℃以上の温度で加熱することによりアナーゼ型過酸化チタンソルが製造できることも記載されている。

#### 発明の開示

しかしながら、上記公報に記載されたアモルファス型過酸化チタン溶液やアナーゼ型過酸化チタンソルの製造条件は、実験室レベルでのものであり、工場規模でのものではなく、小規模生産においては適用できるが、大規模に生産しようとすると、工程上の反応発熱により、アナーゼ型過酸化チタンソルの結晶粒子が大きくなったり、不純物が析出していくなどの問題点があることがわかった。本発明の課題は、これら問題を解決した、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナ

ターゼ型過酸化チタンソルの実生産レベルでの製造方法を提供することにある。

本発明者は、上記課題を解決すべく銳意研究し、四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応の生成物である水酸化チタンソルの固形分濃度を低くして、以後の過酸化水素水によるペルオキソ化反応を行うことにより上記課題が解決いうることを見出しうることを至った。

すなわち本発明は、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンソルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンソルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンソルに過酸化物を冷却下で作用させるペルオキソ化工程と、ペルオキソ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を収生する収生工程と、収生後のアモルファス型過酸化チタンソルを冷却する工程と、ペルオキソ化工程と、ペルオキソ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を製造する方法において、洗浄工程後でペルオキソ化工程前に水酸化チタンソルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするアモルファス型過酸化チタン溶液の製造法や、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和工程と、中和反応により生成した水酸化チタンソルを洗浄する洗浄工程と、洗浄後の水酸化チタンソルを冷却する工程と、冷却後の水酸化チタンソルに過酸化物を冷却下で作用させるペルオキソ化工程と、ペルオキソ化により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を収生する収生工程と、収生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をナターゼ型過酸化チタンソルに変換する加熱工程と、加熱工程により生成したナターゼ型過酸化チタンソルの例えば限外濾過処理による濃縮・精製工程とからなる、ナターゼ型過酸化チタンソルを製造する方法において、洗浄工程後でペルオキソ化工程前に水酸化チタンソルの固形分濃度を0.1重量%以上1.2重量%未満とすることを特徴とするナターゼ型過酸化チタンソルの製造法に関する。

また本発明は、チタンを含む水溶液と塩基性水溶液とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンソルを洗浄する洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンソルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機(冷却)からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンソルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンソルに過酸化物を作用させる例えば冷却装置を備えた反

(7)

(8)

応槽からなるペルオキソ化手段と、ペルオキソ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置、特に中和反応手段と、限外濾過手段とを備えたアモルファス型過酸化チタン溶液の製造装置の構成手段と、チタンを含む水溶液と塩基性物質とを反応させる中和反応手段と、中和反応により生成した水酸化チタンゲルを洗浄するに洗浄手段と、洗浄後の水酸化チタンゲルの固形分濃度を調整する濃度調整手段と、例えば熱交換機(冷却)からなる固形分濃度が調整された水酸化チタンゲルを冷却する手段と、冷却された水酸化チタンゲルに過酸化物を作用させる例えば冷却装置を備えた反応槽からなるペルオキソ化手段と、ペルオキソ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を養生する養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナターゼ型酸化チタンソルに変換する加熱手段と、限外濾過手段とを備えたアナターゼ型酸化チタンソルの製造装置、特に中和反応手段及びペルオキソ化手段として、クローズドシステムを採用することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンソルの製造装置に関する。

(原材料)

本発明にかかるアモルファス型過酸化チタン溶液の製造に用いられる原料としては、チタン塩水溶液、水酸化アルカリ、過酸化水素水、及び希釀用・洗浄用としての純水、好ましくは蒸留水を挙げることができる。チタン塩としては塩化物である四塩化チタンが好ましい。また、水酸化アルカリとしてはアンモニア水や水酸化ナトリウムを例示することができるが、アンモニア水を用いることが好ましい。水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合、これで製造したアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナターゼ型酸化チタンソル中にNaイオンが残りやすく、これらを造膜したとき光触媒機能を阻害するチタン酸ソーダという不純物質ができる。

(希釀工程)

四塩化チタン TiCl<sub>4</sub> の高濃度溶液は、20 ~ 200 倍に蒸留体で希釀して使用する。200 倍希釀より低濃度で用いると、中和反応を行う反応容器の容積が大きくなりコストアップとなるという問題があり、1、5 重量%より高濃度で

用いるとアンモニア水で中和するときの反応熱により液の温度が上昇し、水に不溶のメタチタン酸が析出する可能性がある。また、希釀する際にも発熱するので発熱を抑えて希釀することが望ましい。

(中和反応)

次いで所定濃度に調整された四塩化チタン溶液とアンモニア水との中和反応により水酸化チタンを生成・沈殿させる。沈殿した水酸化チタンは、水酸基同士の重合や水素結合によりゲル状態となっている。中和反応は、pH が 6.0 ~ 7.5、好ましくは pH 6.8 ~ 7.0 になるようを行うことが望ましい。pH が 6.0 未満であるとアモルファス型過酸化チタン溶液がゼリー状になりやすいという問題が生じるが、アモルファス型過酸化チタン粘稠体の製造にはこの方法を適用する。また、pH が 7.5 を越えると純水洗浄時に洗浄を繰り返し行うと早くアルカリ性側になり、析出した水酸化チタンが再溶解して收率が下がるという問題が生じる。さらに、この中和反応は、1 ~ 5 °C の低温で反応させると重合度が低くなり成膜時の膜密度が上がる。中和反応に際しては、四塩化チタン溶液にアンモニア水を搅拌しながら少量ずつ添加することが望ましい。

(洗浄)

生成・沈殿した水酸化チタンゲルから、未反応の原料や Cl<sup>-</sup> イオンや NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオン生成物である塩化アンモニウムを取り除くために、蒸留水を用いて反応物を洗浄する。まず、中和反応後しばらく放置してから上澄液をデカンテーションにより捨てる。次いで、残った水酸化チタンゲル(導電率: 約 40, 000 μS/cm) の約 4 ~ 10 倍量の蒸留水を加え充分に搅拌してから放置し、上澄み液をデカンテーションにより捨てる。この洗浄操作を、導電率が 8 μS/cm 以下となるまで繰り返す。また、この水酸化チタンの洗浄操作において、デカンテーションに代えて遠心分離処理を利用することもできる。そして、かかる洗浄操作においては、洗浄後の排水中に含まれる水酸化チタンを回収することが望ましい。この水酸化チタンを回収する方法としては、洗浄の最初から遠心分離機又はデカンター装置を使用して水酸化チタンゲルを分離し、洗浄排水をリスラリ一槽に集めて洗浄液に混じって流出する水酸化チタンを固液分離により回収する方法を例示することができる。

## (固形分濃度調整)

洗浄の終わった水酸化チタンは、脱水により固形分濃度は0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3～1.0重量%、特に好ましくは0.4重量%に調整される。この濃度調整工程は、目的生産物であるアモルファス型過酸化チタン溶液やアナーゼ型酸化チタンソルの粒子の大きさなどの物性に直接影響することから非常に重要である。固形分濃度が1.2重量%以上であると、次工程であるペルオキソ化反応において反応熱で溶液の温度が上昇し、アモルファス型過酸化チタン溶液の粘度が高くなる。このように、固形分濃度は1.2重量%未満、特に1.0重量%以下であればアナーゼ型酸化チタンソルの粒子径等の物理的点から特に問題はないが、反応効率等の経済的な面からその下限は0.1重量%以上、特に0.3重量%以上が好ましい。

## (冷却)

固形分濃度調整の終わった水酸化チタンゲルは、熱交換機等により1～5℃に冷却される。例えば、0℃以下に冷却すると水酸化チタンゲルが凍り、メタチタン酸等の過酸化反応をしない物質になり、また、5℃以上になると溶液の温度が上昇するにしたがってペルオキソ化における反応速度が速くなり、反応熱により波の温度が上昇してくる。そのためアモルファス型過酸化チタンの重合度が進み、溶液の粘度が高くなつて、製造されたアモルファス型過酸化チタン溶液がコーティングしにくものとなり、好ましくない。

## (ペルオキソ化)

次に、固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整された水酸化チタンゲルに過酸化水素水を加えて、温度1～5℃に保ちながら1.2時間程度攪拌することによりペルオキソ化反応を行う。過酸化水素水の添加量は、前記中和反応後のpHや洗浄後のpHや水酸化チタンゲルの固形分濃度により決定されるが、例えば濃度3.5重量%の過酸化水素水を用いる場合、水酸化チタンゲルを完全に反応させるため、原料である四塩化チタン溶液(原液換算)の約2倍以上の量、例えば1.25倍量を数回に分けて添加することが望ましい。そして、ペルオキソ化反応が終了するとアモルファス型過酸化チタン溶液が生成する。

## (養生)

ペルオキソ化反応が終了したアモルファス型過酸化チタン溶液は次いで養生工程に付される。養生工程は、ペルオキソ化反応により生成したアモルファス型過酸化チタン溶液を室温に保ちながら数日間攪拌することにより行われる。養生はアモルファス型過酸化チタン溶液のpHが6.0以上になった時点で終了する。この養生工程はペルオキソ化反応を完全に終了させる目的と、反応時に過剰に添加している過酸化水素水を自然に分解させてアモルファス型過酸化チタン溶液を中性にするためにも望ましい。

## (アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮精製)

(アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮精製)

次に、養生工程を経たアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器で処理すると溶液のpHが除去されるとともに、濃縮される。限外濾過器で処理すると溶液の温度が上昇するので冷却しながら濃縮処理するのが好ましい。かかる限外濾過処理により離イオンが除去されるとともに、濃縮される。かかることにより離イオンが除去されるとともに、濃縮される。かかることにより離イオンが除去されるとともに、濃縮される。

## (アナーゼ型酸化チタンソルの生成)

一方、アナーゼ型酸化チタンソルは、まず上記養生工程後の固形分濃度0.1重量%以上1.2重量%未満、好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下、特に好ましくは0.4重量%に調整されたアモルファス型過酸化チタン溶液を加熱温度100～200℃で、1～20時間加熱処理、好ましくは溶液温度90℃以上100℃以下で5時間程度加熱処理を行うことにより調製される。また、アモルファス型過酸化チタン溶液の濃縮生成された固形分濃度1.6～1.7重量%以上のものを加熱処理すると、アナーゼ型酸化チタンソルの結晶粒子径が大きくなり易く、光触媒機能が低下する可能性がある。このようにより低濃度で加熱処理をすることにより、光触媒機能もアップする。また、100℃で8時間加熱すると、淡黄色や懐濁蛍光を帯びたものが得られ、100℃で16時間加熱すると極淡黄色のものが得られるが、これらは上記100℃5時間加熱したものに比べて乾燥密着度が多少低下する。そして、このアナーゼ型酸化チタンソルはアモルファス型過酸化チタン溶液に比べて粘性が低下しているのでディビングコート等粘度が低

(11)

(12)

いコート液の場合には2.4重量%まで濃度を上げて使用する。

また、中和反応時、調整したpHが酸性側にあるときには、加熱処理時間を使縮しないと結晶化が早く進行し、例えば110°Cで4~5時間加熱処理を行えばよい。他方、中和反応時、調整したpHがアルカリ性側にあるときには、結晶化が遅く、例えば120°Cで6時間程度加熱処理を行うなど、加熱温度を高くすることが望ましい。

#### (アナーゼ型酸化チタンソルの濃縮精製)

次いで、上記加熱処理により生成したアナーゼ型酸化チタンソルは、限外濾過処理が施され、離イオンが除去されると共に、濃縮される。かかる限外濾過処理により、固形分濃度2.3~2.4重量%、pH7.5~9.0のアナーゼ型酸化チタンソルが得られる。

#### (製造装置)

これらアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナーゼ型酸化チタンソルの製造装置としては図1及び図2記載のものを例示することができる。

図1に示される開放型の製造装置は、四塩化チタン等のチタン塩溶液、水酸化アンモニウム等の水酸化アルカリ、過酸化水素水等の過酸化物のそれぞれの原料タンク1~3と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの希釀槽4、5と、チタン塩溶液と水酸化アルカリの中和反応槽6からなる中和反応手段と、中和反応生成物のデカントーションによる洗浄槽7からなる洗浄手段と、熱交換機(冷却)8からなる冷却手段と、冷却機械を有するベルオキソ化反応槽9からなるベルオキソ化手段と、ペルオキソ化反応生成物であるアモルファス型過酸化チタン溶液の養生槽10からなる養生手段と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置11からなる限外濾過手段と、最終製品である過酸化チタンの貯留槽12と、熱交換機(加熱)13と、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液をアナーゼ型酸化チタンソルにするための加熱処理槽14からなる加熱手段と、加熱処理により生成したアナーゼ型酸化チタンソルの結晶化を止める熱交換機(冷却)15からなる冷却手段と、加熱処理により生成したアナーゼ型酸化チタンソル中の雜イオンを除去して濃縮する限外濾過装置16からなる限外濾過手段と、最終製品である酸化チタンの貯留槽17とから

構成されている。また、上記洗浄槽7に代えて遠心分離機又は限外濾過器18を用いることもできる。

また、図2に示される閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナーゼ型酸化チタンソルの製造装置は、管状の混合ミキサー、例えばスタティクミキサー(ノリタケC.O.製)を、原料液の混合槽や、洗浄槽や、中和反応槽、ペルオキソ化反応槽の代わりに使用するクローズドシステムを採用する点に特徴を有するものであり、以下、この装置を用いたアモルファス型過酸化チタン溶液及びアナーゼ型酸化チタンソルの製造例を示す。

チタン塩水溶液の原料タンク21からのチタン塩水溶液と、蒸留水製造装置22を備えた希釀用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水と、混合ミキサー24によって混合希釀する。希釀物の濃度は、各タンクの下流に設けられた流量コントロール弁25により調整する。同様に、水酸化アルカリの原料タンク26からの水酸化アルカリと、希釀用蒸留水貯留タンク23からの蒸留水とを、混合ミキサー27によって混合希釀する。希釀物の濃度も同様に、各タンクの下流に設けられた流量コントロールバルブ25により調整する。

次に、希釀されたチタン塩水溶液と希釀された水酸化アルカリとを、流量コントロール装置28により所望の割合で混合し、その下流に設けられた混合ミキサー29により中和反応を行った後、pH測定器30によりpHを測定し、その測定値を流量コントロール装置28にフィードバックする。

中和反応生成物である水酸化チタンは、次いで、その上部に洗浄水導入管及びその中程に排水管が配設され、液面水位計と電磁弁を備えたシックナ31内に導入され、デカントーション洗浄が行われる。デカントーション洗浄は、洗浄用蒸留水貯留タンク33から洗浄水導入管を介しての洗浄水の導入と排水管からの洗浄排水の排出により、シックナ31の下流に設けられた混合ミキサー32により攪拌された後、導電測定器34による測定値が特定値となるまで自動的に繰り返し行われる。また、上記洗浄排水はリスラリー槽35に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせるように構成されている。このようにして得られる洗浄後の水酸化チタンは、その下流に設けられた固形分濃度(又は比重)測定器36により固形分濃度が測定され、測定値に応じて

(13)

蒸留水が添加され所望の固形分濃度となるようになっている。

過酸化水素水等の過酸化物の貯留槽 3 7からの過酸化物と、上記所望の固形分濃度となつた水酸化チタンとは、混合に先立ち冷却機構付混合ミキサー 3 8により混合しペルオキソ化反応を行う。ペルオキソ化反応物は、反応熟成槽 3 9で攪拌熟成される。そしてかかるペルオキソ化反応は 1 ～ 5°C で行うのが望ましい。熟成が終わつたペルオキソ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 4 0 中で室温中数日間養生に付される。養生は低温でも実施することができるが、時間がかかるので、室温で実施するのが好ましい。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 4 1 と冷却機構付混合ミキサー 3 8とを備えた限外濾過装置 4 2により精製濃縮される。限外濾過装置 4 2による精製濃縮は數十回／分で被処理物を循環し、循環過程において限外濾過器 4 1 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添して実施する。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 4 3 で濾過され、夾雜物を除いた後、例えば 1. 7 重量% のアモルファス型過酸化チタン溶液として製品貯留タンク 4 4 内で 1 5°C 以下で貯留される。

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機構付混合ミキサー 4 5 を経て、加熱装置付容器 4 6 中で加熱されアナーゼ型酸化チタンソルに変換される。このアナーゼ型酸化チタンソルへの変換を 100°C 以上で行う場合等、必要に応じて加熱装置付容器としてオートクレーブを用いることもできる。このアナーゼ型酸化チタンソルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 4 7 により限外濾過処理に付される。限外濾過処理を終えたアナーゼ型酸化チタンソルは、例えば 2. 4 重量% のアナーゼ型酸化チタンソルとして製品貯留タンク 4 8 内で 1 5°C 以下で貯留される。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の技術的範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

実施例 1 [開放型の製造装置]

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

原料タンク 1 中の四塩化チタン TiCl<sub>4</sub> の 50% 溶液 (住友シチクス株式

会社製) を蒸留水で 70 倍に希釈した溶液に、原料タンク 2 中の水酸化アンモニウム NH<sub>4</sub>OH の 2.5% 溶液 (高杉製薬株式会社製) を蒸留水で 10 倍に希釈槽 5 中で希釈した溶液を、中和反応槽 6 中に容積比 7 : 1 で混合し、中和反応を行つた。中和反応に際しては、希四塩化チタン溶液 1 200 L に希水酸化アンモニウム溶液 1 70 L を攪拌しながら少量ずつ添加していく、中和反応後 pH が 6. 8 ～ 7. 1 に調整した。中和反応後脱水・濃縮槽 7 にしばらく放置し、その上澄液を捨て、残つた水酸化チタン Ti(OH)<sub>4</sub> のゲル量の約 4 倍の蒸留水を加え十分に攪拌し放置し、上澄液を捨てた。未反応の原料や塩化アンモニウムを取り除くために、このような操作を 7 回繰り返し、上澄液の導電率が 8  $\mu$ S / cm になったところで、上澄液を捨てて水酸化チタンゲルのみを残した。この洗浄に使用した蒸留水は 1 676.0 L であった。

脱水等により固形分濃度を 1. 0 重量% に調整した、洗浄後の青味白色の水酸化チタンゲル 610 L を 3°C に冷却したものに、3.5% 過酸化水素水 (日本パーオキサイト株式会社製) 24 L を 30 分毎 2 回に分けて添加し、約 5°C で一晩攪拌し熟成すると黄色透明のアモルファス型過酸化チタン溶液約 640 L が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液を室温で 4 日間養生槽 9 中で養生しながら養生し、固形分濃度 1. 0 重量% のアモルファス型過酸化チタン溶液を調製した。

次いで、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液を、雑イオンの除去と濃縮するため、日本練水株式会社製限外濾過装置 10 を用いて、溶液の温度が上昇しないよう 20°C に冷却しながら、また蒸留水を加えて、限外濾過器からの排水の導電率が 2  $\mu$ S / cm となるまで行った。この限外濾過処理により、固形分濃度 1. 7 重量% 、pH 6. 5 の目的とするアモルファス型過酸化チタン溶液 250 L が得られた。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からのアナーゼ型酸化チタンソルの製造)  
上記養生後の固形分濃度 1. 0 重量% のアモルファス型過酸化チタン溶液を、加熱処理槽 12 中で温浴により 100°C で 6 時間加熱し、加熱後のアナーゼ型酸化チタンソルが得られた。上記加熱処理により生成したアナーゼ型酸化チタンソルは、限外濾過装置 13 により導電率が 2  $\mu$ S / cm 以下となるまで限外濾

過処理が施され、雜イオンが除去されるとともに濃縮され、固形分濃度 2. 3 ~ 2. 4 重量%、pH 7. 8、粒度 8 ~ 20 nm の目的とするアナーゼ型酸化チタンソルが得られた。

#### 実施例 2 「閉鎖型の製造装置」

(アモルファス型過酸化チタン溶液の製造)

四塩化チタンの 5.0% 溶液 (住友シチクス株式会社製) が収容された 1. 0 m<sup>3</sup> の原料タンク 2 1 からの四塩化チタン水溶液と、3. 2 m<sup>3</sup> / h の製造能力を有する蒸留水製造装置 2 2 を備えた 2.0 m<sup>3</sup> 希釀用蒸留水貯留タンク 2 3 から蒸留水とを、混合ミキサー 2 4 によって混合希釀し、7.0 倍に希釀調整した。同様に、水酸化アンモニウムの 2.5% 溶液 (高杉製薬株式会社製) が収納された 1. 0 m<sup>3</sup> の原料タンク 2 6 からの水酸化アンモニウム溶液と、希釀用蒸留水貯留タンク 2 4 からの蒸留水とを、混合ミキサー 2 7 によって混合希釀し、1.0 倍に希釀調整した。希釀はオーバル流量計の液量値により電磁弁をコントロールすることにより調整した。また、混合ミキサーとしてはスタティクミキサー (ノリタケ Co. 製) を使用した (以下同じ)。

次に、希釀されたチタン塩水溶液と希釀された水酸化アルカリとを、流量コントロール装置 2 8 により等量混合し、その下流に設けられた混合ミキサー 2 9 により中和反応を行った。その際、混合ミキサー 2 9 における流速は、ほぼ 1.80 kg / h であった。また、流量コントロール装置 2 8 による混合比率は、pH 測定器 3 0 の測定値により各流入量をコントロールし、pH 6. 9 ± 0. 2 になるようにした。

中和反応生成物である水酸化チタンゲルは、液面水位計と電磁弁を組み合わせて自動化されたシックナ 3 1 で、混合ミキサー 3 2 と洗浄用蒸留水貯留タンク 3 3 とを備えた洗浄機構により洗浄した。洗浄は、導電度測定器 3 4 による測定値が 8  $\mu$  S / cm の値となるまで、シックナ 3 1 における水酸化チタンゲルにその 9 倍量の洗浄用蒸留水を添加して行った。また、シックナ 3 1 における洗浄排水はリスラリー槽 3 5 に集められ、固液分離により得られる水酸化チタンを洗浄後の水酸化チタンと合わせた。洗浄を終えた水酸化チタンゲルは、固形分濃度測定器 3 6 により蒸留水で、固形分濃度を 0. 7 重量% に調整した。

3.5% 過酸化水素水 (日本ハーフオキサイト株式会社製) の貯留槽 3 7 からの過酸化水素水と、固形分濃度 0. 9 重量% に調整した水酸化チタンとは、冷却機付混合ミキサー 3 8 により混合しペルオキソ化反応を行った。ペルオキソ化反応物は、冷却装置を備えた反応熱成槽 3 9 で 3 °C、18 時間攪拌熟成した。熟成が終わったペルオキソ化反応物であるアモルファス型過酸化チタン溶液は、次いで養生槽 4 0 中で室温中 9.6 時間程度養生に付した。

養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、限外濾過器 4 1 を備えた限外濾過装置 4 2 により精製濃縮した。限外濾過装置 4 2 による精製濃縮は、0. 83 m<sup>3</sup> / h の処理速度で循環し、循環過程において限外濾過器 4 1 から排水を除去すると同時に、その分蒸留水を補添し、限外濾過器 4 1 からの排水の導電率が 2  $\mu$  S / cm となるまで行った。限外濾過処理を終えたアモルファス型過酸化チタン溶液は濾過器 4 3 で濾過され、夾雜物を除いた後、固形分濃度 1. 7 重量%、pH 6. 2 のアモルファス型過酸化チタン溶液が得られた。このアモルファス型過酸化チタン溶液は製品貯留タンク 4 4 内で 15 °C 以下で貯留される。

(アモルファス型過酸化チタン溶液からアナーゼ型酸化チタンソルの製造)

他方、養生後のアモルファス型過酸化チタン溶液は、加熱機付混合ミキサー 4 5 を経て加熱装置付容器 4 6 中で 100 °C 5 時間加熱しアナーゼ型酸化チタンソルに変換した後濾過し、この濾過後のアナーゼ型酸化チタンソルは、次いで上記アモルファス型過酸化チタン溶液と同様に限外濾過装置 4 7 により限外濾過処理に付した。限外濾過処理を終えたアナーゼ型酸化チタンソルは濾過され、夾雜物を除いた後、固形分濃度 2. 4 重量%、pH 8. 2、粒度 8 ~ 20 nm のアナーゼ型酸化チタンソルとして製品貯留タンク 4 8 内で 15 °C 以下で貯留される。

#### 産業上の利用可能性

本発明によると、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナーゼ型酸化チタンソルの結晶が大きなものとなったり、発熱による危険性がない、収率が低下することのない、アモルファス型過酸化チタン溶液やアナーゼ型酸化チタンソルの実生産レベルで製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

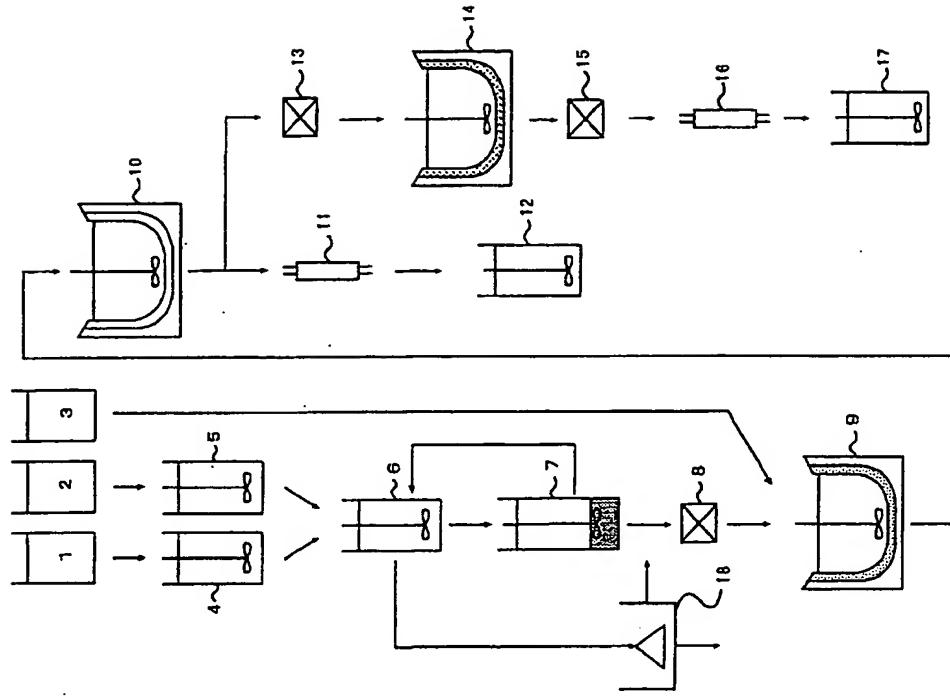
(17)

第1図は開放型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタン  
ノルの製造装置の概略説明図である。  
第2図は閉鎖型のアモルファス型過酸化チタン溶液やアナターゼ型酸化チタン  
ノルの製造装置の概略説明図である。

(18)

第1図

[図1]



(19)

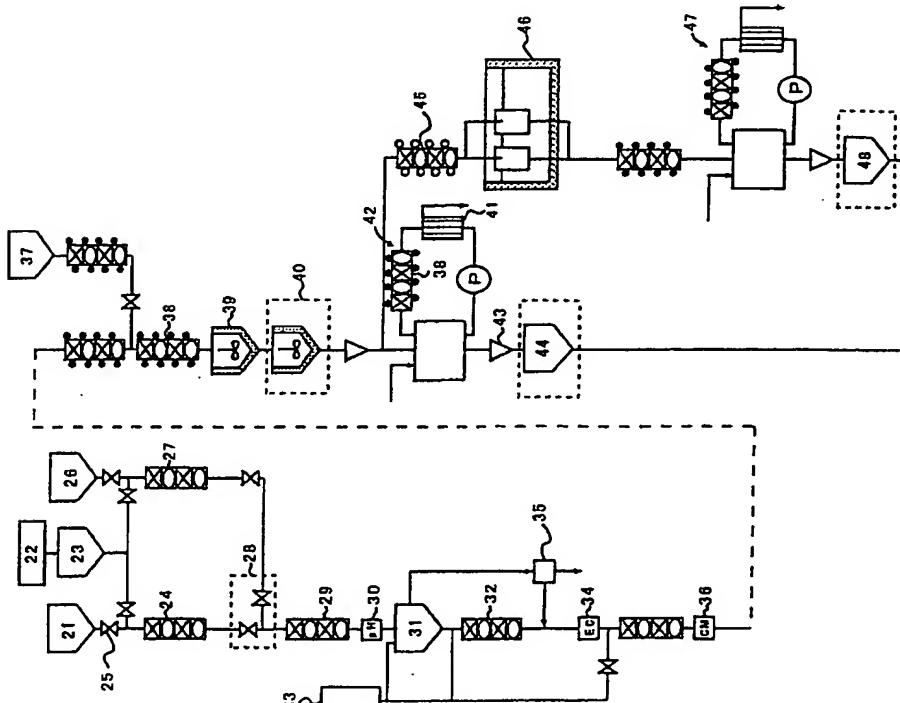
[図2]

第2図

[国際調査報告]

(20)

国際調査報告	
PCT/JP99/05236	
A. 許可する分野の分類 (IPC)	
Int. Cl. G11B/16(05)	
B. 許可された分野 (国際分類 (IPC))	
Int. Cl. G11B/16(05), G11B/16(03)	
C. 許可された分野で請求をされた分野に含まれるもの	
日本小売業者連合会 1926-1956年 日本小売業者連合会公報 1971-1999年 日本小売業者連合会公報 1984-1999年 日本小売業者連合会公報 1996-1999年	
D. 本請求で使用した電子データベース (データベースの名前、実際に使用したURL)	
E. 本請求で用いた文書 (請求の文)	
F. 本請求で用いた文書 (要旨)	
G. 本請求で用いた文書 (明細書)	
H. 本請求で用いた文書 (図面)	
I. 本請求で用いた文書 (請求の範囲)	
J. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
K. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
L. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
M. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
N. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
O. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
P. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
Q. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
R. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
S. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
T. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
U. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
V. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
W. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
X. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
Y. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	
Z. 本請求で用いた文書 (特許登録証)	



(21)

出願登録番号 PCT/JP99/05256	
C. (登録) 引用文献番号 アカセリーニ*	引用文献番号、及び一部の範囲を記載するを以て、その範囲を新の主張 する旨の表示
A IP 63-229139 (特許化成工業株式会社) 26.9月.1988(26.09.88) 特 許請求の範囲、第4頁(特許出願第4747、実施例8US, 5463513, A&TR 9605139, B1 I-10	特許請求の範囲の表示
A IP 09-067125 (昭和電工株式会社) 11.3月.1997(11.03.97) 特許請 求の範囲、実施例(げけなし) I-10	特許請求の範囲の表示

特許 PCT/ISA/210 (第2ページの総数) (1998年7月)

(22)

(注) この公表は、国際特許局 (WIPO) により国際公開された公報に基づいて作成したものである。  
なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の1第2項) により生ずるものであり、本公報とは関係ありません。